

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080723 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 33/04, (74) 代理人: 恩田 博宣 (ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜県岐阜市大宮町 2 丁目 1 2 番地の 1 Gifu (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03889
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-87947 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉浦 基之 (SUGIURA, Motoyuki) [JP/JP]; 〒446-0051 愛知県安城市箕輪町正福田 1 0 2 Aichi (JP). 田村 亨 (TAMURA, Toru) [JP/JP]; 〒475-0925 愛知県半田市宮本町 3 丁目 2 1 1-3 Aichi (JP). 加納 崇光 (KANO, Takamitsu) [JP/JP]; 〒470-2212 愛知県知多郡阿久比町大字卯坂字東新畑 1 0 Aichi (JP). 加藤 徹 (KATO, Toru) [JP/JP]; 〒470-2345 愛知県知多郡武豊町字西門 8 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER AND MOLDINGS THEREOF

(54) 発明の名称: オレフィン系熱可塑性エラストマー及びその成形体

(57) Abstract: An olefinic thermoplastic elastomer having improved properties can be prepared by kneading a graft copolymer, an acrylic rubber, a crosslinking agent and a crosslinking coagent together under melting. The graft copolymer is composed of an olefin polymer segment prepared from an α -olefin monomer and a vinyl polymer segment prepared from a vinyl monomer, one of the segments being dispersed in the other segment in the form of particles whose diameters range from 0.01 to 1 μ m. The acrylic rubber can be obtained by polymerizing a monomer mixture containing methoxyethyl acrylate.

(57) 要約: 性質の向上されたオレフィン系熱可塑性エラストマーはグラフト共重合体、アクリル系ゴム、架橋剤、及び共架橋剤を溶融しつつ混練することにより得られる。グラフト共重合体は、 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体セグメントおよびビニル系単量体より形成されるビニル系重合体セグメントからなり、一方のセグメントの粒子が他方のセグメントに分散されている。その粒子径は 0.01 ~ 1 μ m である。アクリル系ゴムはメトキシエチルアクリレートを含む単量体混合物を重合することによって得られる。

WO 03/080723 A1

明細書

オレフィン系熱可塑性エラストマー及びその成形体

〔技術分野〕

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマー及び該エラストマーからなる成形体に関する。

〔背景技術〕

アクリルゴムは耐油性、耐熱性、耐オゾン性に優れていることから、各種ホース類や、パッキン及びガスケットのようなシール類に使用されている。

アクリルゴムを用いたホース及びシール類は、アクリルゴムに充填剤、老化防止剤、加工助剤、加硫剤を混合し、加硫成形し、その後さらに二次加硫して製造される。加硫工程はアクリルゴムの成形品の製造工程を煩雑にし、また、アクリルゴムの成形品やその製造途中で発生した不良品のリサイクルを困難にしていた。

近年、加硫ゴムに代わり、オレフィン系熱可塑性エラストマーが自動車の内外装部品や電機分野で幅広く使用されている。

例えば、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー（特許文献1：特開平4-48817号公報（第5～12頁）参照）や、ポリプロピレンとアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム（以下NBRと略称する）とからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー（特許文献2：特開平4-48817号公報（第5～12頁）参照）が知られている。

オレフィン系樹脂とアクリルゴムとは本質的に非相溶であるため、オレフィン系樹脂とアクリルゴムとを単純にブレンドしたのでは良好なオレフィン系熱可塑性エラストマーは得られない。そこで、両者の相溶性を高める相溶化剤を添加して製造されたオレフィン系熱可塑性エラストマーが知られている（特許文献3：特開昭60-156738号公報（第38～69頁）参照）。

しかしながら、特許文献1に開示されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐油性に劣り、特許文献2に開示されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐油性に優れるものの、耐熱性や耐候性に劣る。そのため、特許文献1及び2のエラストマー製の部品は、自動車のエンジンルームのような耐油性と耐熱性の両方

が要求される場所での使用には適さなかった。また、特許文献3のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、オレフィン系樹脂とアクリルゴムとが十分に相溶されていないため、当該エラストマー製の部品の耐油性はまだ不十分であった。

このように従来技術のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐油性、耐熱性、機械的物性（本明細書では圧縮永久歪み、引張強度、破断点伸び、硬度を意味する。）、成形性及びリサイクル性の要求を満たしていなかった。

〔発明の開示〕

本発明の目的は、性質の改善されたオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供することにある。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体セグメントまたはオレフィン系共重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとからなり、粒子径が0.01～1 μ mである一方のセグメントが他方に分散されているグラフト共重合体と、10～90重量%のメトキシエチルアクリレートと5～85重量%のアクリル酸アルキルエステルと5～15重量%のアクリロニトリルと0.1～10重量%のアリルメタクリレートとを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量に対し0.01～10重量%の架橋剤と、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量に対し0.01～10重量%の共架橋剤を溶解しつつ混練して得られる。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下の説明では、「オレフィン系重合体セグメントまたはオレフィン系共重合体セグメント」をオレフィン系（共）重合体セグメントと略記する。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、グラフト共重合体と、メトキシエチルアクリレート、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル及びアリルメタクリレートを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、架橋剤と、共架橋剤とを溶解しつつ混練することにより得られる。

まず、グラフト共重合体について説明する。グラフト共重合体は、通常オレフィン系重合体セグメントを幹成分とし、ビニル系重合体セグメントを枝成分とする構造を有しているが、条件によってはH型構造のものが製造されたり、不規則

な構造を有する多相構造型のグラフト共重合体が製造される。多相構造型のグラフト共重合体の例として、一方のセグメントが他方のセグメントのマトリックス（海）中に微細な粒子として分散相（島）を形成しているものがある。本発明で使用するグラフト共重合体は、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとからなり、一方のセグメントの粒子が他方のセグメント中に分散されている。粒子径は好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合あるいは $1 \mu\text{m}$ を超える場合、そのようなグラフト共重合体はアクリル系ゴムとの相溶性が不十分となり、オレフィン系熱可塑性エラストマー成形品の外観の悪化あるいは機械的物性が低下するため好ましくない。

オレフィン系（共）重合体とは、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合などで得られる非極性 α -オレフィン単量体の単独重合体または2種類以上の非極性 α -オレフィン単量体の共重合体である。

上記非極性 α -オレフィン単量体としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。その中でもエチレン、プロピレンが好ましい。

オレフィン系（共）重合体の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などを挙げることができる。これらの中で、耐油性及び機械的物性の点で好ましいのは、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体である。特に好ましいのは、耐油性エチレン-プロピレン共重合体である。耐油性エチレン-プロピレン共重合体とは、ホモポリプロピレン、エチレンの含有量が10重量%以下のエチレン-プロピレンブロック共重合体またはエチレンの含有量が5重量%以下のエチレン-プロピレンランダム共重合体である。2種類以上のオレフィン系（共）重合体を混合して使用することもできる。

オレフィン系（共）重合体の重量平均分子量は好ましくは $5,000 \sim 3,000,000$ 、より好ましくは $10,000 \sim 2,000,000$ 、更に好ましくは $50,000 \sim 1,000,000$ である。重量平均分子量が $5,000$ 未満であった

り、3,000,000を越えると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの機械的物性、成形性が低下する傾向となる。

次にビニル系重合体セグメントについて説明する。ビニル系重合体セグメントに形成される主原料としてのビニル系単量体とは、アクリル系ゴムとの相溶性が良好なものが好ましく、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン等のビニル芳香族； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル単量体；エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等のアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体；アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体であり、これらの単独、または2種以上が用いられる。これらの中で特に好ましいのは、スチレン、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートである。

前記ビニル系単量体と、多官能性モノマーや架橋性官能基を有する単量体とを共重合することによって得られたビニル系重合体を使用しても良い。架橋性官能基を有する単量体としては、具体的には活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、不飽和基含有単量体である。

多官能性モノマーは例えば、二官能性アクリレート類、二官能性メタクリレート類、三官能性アクリレート類、三官能性メタクリレート類、ジビニルベンゼンである。

活性塩素含有単量体としては、例えば2-クロロエチルビニルエーテル、ビニ

ルベンジルククロライド、ビニルクロールアセテート、アリルクロールプロピオネート、アリルクロールアセテート、アリルクロールプロピオネートが挙げられる。好ましくは、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロールアセテートである。

エポキシ基含有単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、p-グリシジルスチレンが挙げられる。好ましくは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルである。

カルボキシル基含有単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、桂皮酸が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。

不飽和基含有単量体としては、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルが挙げられる。好ましくは、アリルメタクリレートである。

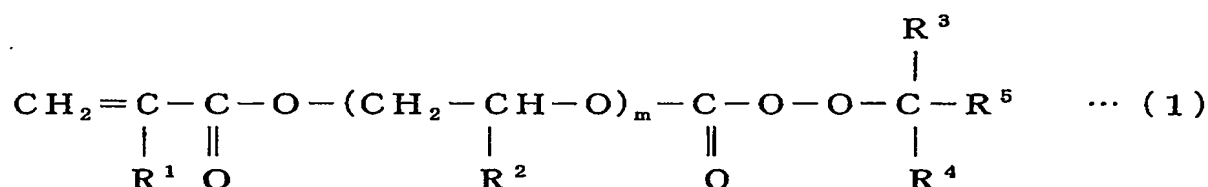
多官能性モノマー、架橋性官能基を有する単量体の使用量は、ビニル系共重合体中に20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。この割合が20重量%を越えると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形性と機械的物性が低下する傾向となるため好ましくない。なお、架橋性官能基を有する単量体は架橋剤の種類により適宜選択して使用される。

ビニル系重合体セグメントとなるビニル系共重合体の数平均重合度は好ましくは5~10,000、より好ましくは10~5,000、最も好ましくは100~2,000である。数平均重合度が5未満であると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形性は向上するが、そのようなグラフト共重合体とアクリル系ゴムとの相溶性が低下し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形体の外観が悪化する傾向にある。また、数平均重合度が10,000を超えると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの熔融粘度が高く、成形性が低下し、成形体の表面光沢が低下する傾向にある。

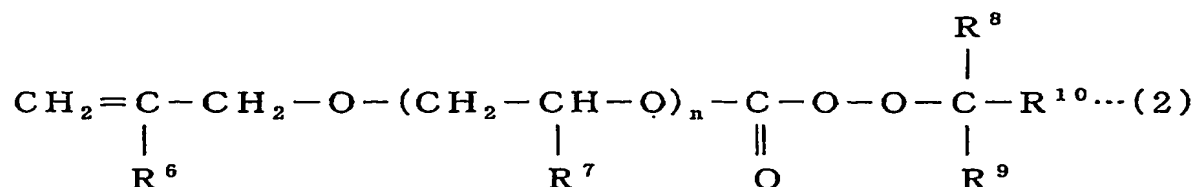
グラフト共重合体中に含まれる非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体セグメントの割合は好ましくは5～95重量%、より好ましくは20～90重量%、最も好ましくは30～80重量%である。したがって、ビニル系共重合体の割合は好ましくは95～5重量%、より好ましくは80～10重量%、最も好ましくは70～20重量%である。グラフト共重合体中の非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の割合が5重量%未満であると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形性が十分に改良されない。一方、その割合が95重量%を超えると、成形性は十分に改良されるが、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの相溶性が悪化し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの機械的物性が低下する傾向にある。

次にグラフト化前駆体について説明する。グラフト化前駆体は、上記非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の粒子中にビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体（以下、過酸化物結合を有するビニル系共重合体と略記する。）が分散された構造体である。

ラジカル重合性有機過酸化物とは、エチレン性不飽和基と過酸化物結合基を有する単量体である。好ましくは一般式(1)または(2)で示されるものである。



式1中、 R^1 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1または2である。



式2中、 R^6 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 及び R^9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^{10} は炭素数1～1

2のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1または2である。

中でも好ましくは、tert-ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート、tert-ブチルペルオキシアリルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタリルカーボネート等のラジカル重合性有機過酸化物である。

グラフト化前駆体中に含まれる非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体部分の割合は好ましくは5～95重量%、より好ましくは20～90重量%、最も好ましくは30～80重量%からなるものである。したがって、ビニル系共重合体の割合は好ましくは95～5重量%、より好ましくは80～10重量%、最も好ましくは70～20重量%である。

非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の割合が5重量%未満であると、成形性改良効果が不十分となり、また、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の割合が95重量%を超えると、成形性改良効果は得られるが、アクリル系ゴムとの相溶性が悪化し、機械的物性が低下する傾向にある。

本発明のビニル系重合体セグメントに形成される過酸化物結合を有するビニル系共重合体の数平均重合度は好ましくは5～10,000、より好ましくは10～5,000、最も好ましくは100～2,000である。

数平均重合度が5未満であると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形性は向上するが、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの相溶性が低下し、成形体の外観が悪化する傾向にある。また、数平均重合度が10,000を超えると、オレフィン系熱可塑性エラストマーの溶融粘度が高く、成形性が低下したり、成形体の表面光沢が低下する傾向にある。

本発明で使用するグラフト共重合体は、グラフト化前駆体を溶融混練することにより得られる。溶融混練時の加熱により、ビニル系共重合体中の過酸化物結合が開裂し、生成したラジカルが非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体に対して水素引き抜き反応を行い、それに引き続くグラフト化反応によりグラフト共重合体が製造される。このような製造方法は簡便で

、グラフト効率が高く、加熱によるビニル系重合体セグメントの二次的凝集が起こらず、グラフト共重合体がアクリル系ゴムと混合しやすくなり、両者の相互作用に優れている。

熔融混練する際の混練機としては、具体的には、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールが使用される。混練温度は好ましくは100～300℃、より好ましくは120～280℃の範囲である。上記温度が100℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高いため、混合が不十分となって、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。一方、300℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり易くなるため好ましくない。

本発明のグラフト化前駆体の製造方法を具体的に詳述する。

グラフト化前駆体は、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の粒子中に、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機化酸化物及びラジカル重合開始剤を含浸させた後、ビニル系単量体とラジカル重合性有機化酸化物とを共重合させて得られる。詳しくは、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体100重量部を水に懸濁させる。別途、少なくとも1種のビニル系単量体5～1,900重量部と、一般式（1）または（2）で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種または2種以上の混合物を該ビニル系単量体100重量部に対して0.1～10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であり、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部のラジカル重合開始剤とを溶解せしめた溶液を用意し、この溶液を懸濁液に加え、水性懸濁液を調製する。

非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体の形状は、粒子状が好ましく、粒径は10mm以下が好ましく、5mm以下がより好ましい。

次にラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で水性懸濁液を加熱する。この加熱により、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤が非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共

）重合体の粒子中に含浸される。その後、水性懸濁液の温度を上昇させることにより、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とがオレフィン系（共）重合体の粒子中で共重合され、グラフト化前駆体を得られる。

グラフト化前駆体中のビニル系重合体は、活性酸素として0.003～0.73重量%を含有していることが好ましい。活性酸素量が0.003重量%未満であるとグラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下し、好ましくない。また、0.73重量%を越えた場合、グラフト化の際ゲルの生成が多くなるため好ましくない。

なお、活性酸素量は、グラフト化前駆体から溶剤抽出によりビニル系共重合体を抽出し、このビニル系共重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により求めることによって算出することができる。

本発明で使用するアクリル系ゴムは、メトキシエチルアクリレート、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル及びアリルメタクリレート含む単量体混合物を共重合することにより得られる。これら4種の必須単量体が単量体混合物の主成分であり、単量体混合物中に通常50重量%以上含まれる。4種の必須単量体は、アクリル系ゴムの耐油性、耐熱性、機械的物性、成形性を向上させる。メトキシエチルアクリレートは10～90重量%が好ましく、アクリル酸アルキルエステルは5～85重量%が好ましく、アクリロニトリルは5～15重量%が好ましく、アリルメタクリレートは0.1～10重量%が好ましい。これらの成分の含有量をこの範囲に設定することにより、アクリル系ゴムのもつ耐油性、耐熱性、機械的物性、成形性をバランス良く発揮させることができる。

前記アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上が適宜使用される。これらの中で特に好ましいのは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレートである。

アクリル系ゴムの耐油性及び機械的物性を向上する目的で、スチレン、ジビニ

ルベンゼン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、炭素数1～12アルキル鎖を持つメタクリル酸アルキルエステル、二官能性アクリレート類、二官能性メタクリレート類、三官能性アクリレート類、三官能性メタクリレート類、エチレン、プロピレンまたはイソブテン等の α -オレフィン類、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン類のような補助単量体を、前記アクリル系ゴムの主成分の単量体混合物と共重合しても良い。前記単量体混合物中における補助単量体の割合は40重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることが更に好ましい。この割合が40重量%を越えるとアクリル系ゴムの耐油性と機械的物性のバランスを損なう傾向にある。

ここで、ビニル系共重合体と同様に、単量体混合物は活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体をさらに含んでもよい。

本発明のアクリル系ゴムの製造方法を具体的に詳述する。

メトキシエチルアクリレートとアクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとアリルメタクリレートを主成分とするモノマー成分を、界面活性剤、水、重合開始剤を含む水中に滴下して、乳化共重合させる。この際、モノマー成分の一部をあらかじめ添加する手順であっても良い。乳化重合終了後、塩析を行い、アクリル系ゴムを得る。

上記乳化重合の温度は、好ましくは40～100℃、より好ましくは60～90℃であり、重合時間は好ましくは2～12時間、より好ましくは4～10時間である。

前記界面活性剤は特に限定されるものでなく、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、反応性乳化剤等の全ての界面活性剤が使用できる。

アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が好ましい。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その使用量は、全モノマー総量100重量部に対して、0.1～25重量部、好ましくは0.5～20重量部である。0.1重量部未満では乳化が不安定となって凝集物を生じてしまい、25重量部を超えると乳化液の粘度が上昇しすぎる傾向に

ある。

前記重合開始剤は、特に限定されるものでなく、例えばナトリウムパーサルフェート、カリウムパーサルフェート、アンモニウムパーサルフェート、アセチルパーオキシaid、イソブチルパーオキシaid、オクタノイルパーオキシaid、デカノイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、2, 2-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアジピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2, 2-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。

重合開始剤の使用量は、全モノマーの総量100重量部に対して、好ましくは0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。0.05重量部未満では、重合開始能が低下してしまい、10重量部を超えると重合安定性が低

下してしまう傾向にある。

前記塩析に用いる塩析剤種は、特に限定されるものでなく、例えば塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の多価金属塩、ジメチルアミン酢酸塩、エチルアミン酢酸塩、シクロヘキシルアミン酢酸塩等の有機酸アミン塩類等が挙げられる。

グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの混合比（グラフト共重合体／アクリル系ゴム、重量比）は好ましくは95／5～5／95、さらに好ましくは90／10～10／90、特に好ましくは85／15～15／85である。グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの混合比（グラフト化前駆体／アクリル系ゴム、重量比）は好ましくは95／5～5／95、さらに好ましくは90／10～10／90、特に好ましくは85／15～15／85である。アクリル系ゴムが95重量%を越えると成形加工性が低下したり、成形品の機械的強度が低下し、また5重量%未満では成形品の圧縮永久歪みが悪く、硬度も高くなる傾向にある。

次に本発明の架橋剤は、グラフト共重合体及びアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基、またはグラフト化前駆体及びアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基と反応しうるものである。

例えば、架橋用官能基が活性塩素、エポキシ基、カルボキシル基、不飽和基である場合、これらの官能基と反応しうる官能基を持つ架橋剤が選択され、例えば硫黄、含硫黄有機化合物、アミノ基含有化合物、酸無水物基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物、樹脂架橋剤、有機過酸化物である。架橋剤と公知の架橋促進剤とを併用することが好ましい。

含硫黄有機化合物としては、例えばテトラメチルチウラムジサルファイド、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等のチウラム類、sec-ジエチルジチオカーバメート、tert-ジエチルジチオカーバメート、sec-ジメチルジチオカーバメート等のジチオ酸塩類、モルホリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

アミノ基を含有する化合物としては、例えばトリメチルヘキサメチレンジアミ

ン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン等の脂肪族ジアミン類、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ポリアミン類、フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、トルレンジアミン、ジアミノジトリルスルホン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

酸無水物基またはカルボキシル基含有化合物としては、例えば無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、シアヌル酸等が挙げられる。

イソシアネート含有化合物としては、例えばトルエンジイソシアネート、イソシアナート基を末端基とするプレポリマーのイソシアナート類等が挙げられる。

エポキシ基含有化合物としては、例えばビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン等のジグリシジルエーテルのようなエポキシド類が挙げられる。

樹脂架橋剤としては、例えばアルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物及びトリアジン-ホルムアルデヒド縮合物、ヘキサメトキシメチル-メラミン樹脂等が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えばケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシジカーボネイト類、パーオキシエステル類が挙げられる。これらの中で、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類が好ましい。

架橋部位が非共役ジエン等の不飽和基である場合や官能基を含まない場合、有機過酸化物による架橋が有効である。架橋反応に用いる有機過酸化物としては、特に制限を受けず公知の有機過酸化物の全てが使用可能である。

好ましい有機過酸化物はジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(tert-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3である。

本発明の架橋剤の添加量は、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量、

またはグラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量に対し、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.01～5重量%である。この添加量は、架橋点の濃度及び架橋剤の種類によって適宜変更される。0.01重量%未満では、オレフィン系熱可塑性エラストマーの耐油性及び機械的物性が悪くなり、また10重量%を越えると成形加工性が低下する傾向にある。

次に共架橋剤について説明する。共架橋剤とは、熱可塑性エラストマーの耐油性及び機械的物性をさらに向上させるために添加するものである。例えばp-ベンゾキノンジオキシム、p,p-ジベンゾイルキノンジオキシム、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルフosphate、マレイミド、フェニルマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、イタコン酸、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、1,2-ポリブタジエン等が挙げられる。

この中で好ましいのはp-ベンゾキノンジオキシム、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシア

ヌレート、トリアリルフォスフェート、ジビニルベンゼンである。

さらに好ましいのはp-ベンゾキノンジオキシム、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルフォスフェート、ジビニルベンゼンである。

共架橋剤の使用量は、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量、またはグラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量に対し0.01～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。0.01重量%未満では、オレフィン系熱可塑性エラストマーの機械的物性及び耐油性が悪くなり、また20重量%を越えると成形性が著しく低下する傾向にある。

前記オレフィン系熱可塑性エラストマーに非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系（共）重合体をさらに追加して溶融混練しても良い。オレフィン系（共）重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン（共）重合体等を挙げることができる。

これらの中で、耐油性及び機械的物性の点で好ましいのは、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体である。

特に好ましいのは、耐油性エチレン-プロピレン共重合体である。耐油性エチレン-プロピレン共重合体とは、ホモポリプロピレン、エチレンの含有量が10重量%以下のエチレン-プロピレンブロック共重合体またはエチレンの含有量が5重量%以下のエチレン-プロピレンランダム共重合体である。

追加するオレフィン系（共）重合体の添加量としては、オレフィン系熱可塑性エラストマー中、好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは80重量%以下、特に好ましくは70重量%以下である。90重量%を越えると、成形体の圧縮永久歪みが低下するため好ましくない。また、前記オレフィン系（共）重合体は2種以上を混合して使用することもできる。

オレフィン系熱可塑性エラストマー中には、可塑剤、伸展剤、滑剤、老化防止剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤を配合することができる。添加剤により

、オレフィン系熱可塑性エラストマーの性能を目的に応じて向上させることができる。さらに充填剤、難燃化剤、着色剤、スコッチ防止剤、カップリング剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて使用することが出来る。

本発明において使用される可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のフタル酸エステル類；トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル類；スルホンアミド等が挙げられる。

この中で好ましいのはジメチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のフタル酸エステル類；ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル類である。

伸展剤としては、例えば鉱物油（パラフィン系、ナフテン系、芳香族系）等が挙げられる。

滑剤としては、例えばシリコンオイル、オレフィンワックス類、縮合重合系ワックス類、脂肪酸、脂肪酸金属類、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、アルキレンオキサイド誘導体等が挙げられる。

老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤を必須とする1種以上の老化防止剤である。フェノール系老化防止剤のみを使用しても良いが、他の老化防止剤を併用してもかまわない。フェノール系と併用可能な老化防止剤としてはリン系、硫黄系、アミン系等を挙げることができる。

フェノール系老化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、3-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系老化防止剤；

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のビスフェノール系老化防止剤; 1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5-トリリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-sec-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、D- α -トコフェノール等の高分子型フェノール系老化防止剤等を挙げることができる。

また、リン系老化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、オクタデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン、トリリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチ

ルフェニル) オクチルホスファイト等を挙げることができる。

また、硫黄系老化防止剤としては、例えばジラウリル 3, 3' -チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3' -チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3' -チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。

さらにアミン系老化防止剤としては、アルキル置換ジフェニルアミン等を挙げることができる。

老化防止剤を使用する場合、少なくとも 1 種類のフェノール系老化防止剤が含まれていれば、複数の老化防止剤を併用することができる。

充填剤としては、例えばカーボンブラック、ホワイトカーボン、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

難燃化剤としては水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等に代表される無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等に代表される有機難燃剤が挙げられる。

スコーチ防止剤としては、スルホンアミド誘導体、ジフェニルウレア、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド等が挙げられる。

添加剤は、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーに対して、好ましくは 200 重量%以下、さらに好ましくは 150 重量%以下配合することができる。配合量が 200 重量%を越えると成形品の機械的物性が低下するので好ましくない。

さらに本発明の要旨を逸脱しない範囲において、他の熱可塑性樹脂やゴムをオレフィン系熱可塑性エラストマーに添加しても差し支えない。

他の熱可塑性樹脂やゴムとしては、例えばポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセアール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂等のエンジニアリングプラスチック；エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等のオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂等のスチレン系樹脂；アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の汎用プラスチック；エステル系熱可塑性エラストマー、スチレン

系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー；ブタジエンゴム、ブタジエンスチレンゴム、ブタジエン－アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ヒドリンゴム、ブチルゴム、エチレン－プロピレン共重合ゴム、ウレタンゴム、ケイ素ゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、アクリルゴム等の合成ゴム；天然ゴムを挙げることができる。

オレフィン系熱可塑性エラストマーの耐油性を向上させるために好ましいものは、ブタジエン－アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ヒドリンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム等である。オレフィン系熱可塑性エラストマーの低温特性及び機械的物性を向上させるために好ましいものは、エステル系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン－プロピレン共重合ゴム、シリコンゴム等である。

オレフィン系熱可塑性エラストマーを熔融・混合する方法としては、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

混練温度としては好ましくは100～300℃、より好ましくは120～280℃の範囲で行われる。上記温度が100℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高いため、混合が不十分となって、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また300℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こりやすくなるため好ましくない。

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、射出成形、押出成形、真空成形、ブロー成形の何れの成形方法でも成形することができる。射出成形は流動性、成形品外観の観点から好ましい。シートを成形する場合、押出成形が成形性、外観の観点から好ましい。真空成形は深絞り成形性の観点からより好ましい。成形体は、使用後に回収して再度成形用の原料とすることができ、リサイクル性に優れている。

る。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーを成形して得られるホースは、公知の押出機を使用して、押出成形することにより得ることができる。また補強のための各種繊維を連続的に供給しうる装置を用いることにより、補強層を有するホース状成形体として成形することも可能である。

本発明のホースは、耐油性、耐熱性、成形性に優れることから、ホースの外層及び中間層用の材料としての使用に加え、流体と接触し、過酷な環境下の使用となる最内層の材料としても使用することが出来、例えば、フィルターホース、エバポレーションホース、フューエルホース、ベーパーエミッションホース、インタンクフューエルホース、パワーステアリングホース、エアコンディショニングホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、トランスミッションオイルクーラーホース、エンジンオイルクーラーホース、ブレーキホース、ターボチャージャードレインホース、フューエルインジェクションホース、エアコンディショニングホース、エアダクトホース、エアインテークホース、バキュームコントロールホース、バキュームセンシングホース、エアポリューションコントロールホース等の自動車用ホース；油圧機器用ホース、空圧機械用ホース、集中潤滑機器用ホース、塗装機器用ホース、化学プラント用ホース、溶剤・薬液移送用ホース、各種液化ガス移送用ホース、食品関連機器用ホース、理化学機器用ホース、紡績機械用ホース、荷造機械用ホース、印刷機械用ホース、伝導機械用ホース、水処理装置用ホース、流体素子用ホース、産業ロボット用ホース、産業車両用ホース、農業機械用ホース、建設機械用ホース、工作機械用ホース、射出成形機用ホース、省力機械用ホース、スポット溶接機器用ホース、スチームホース、農業用スプレーホース、醸造用ホース、潜水用ホース、ハンドレスオイルホース、ガスチュービングホース、エアブレーキホース、ガソリンスタンドホース、タンクローリーホース、ロータリーホース、消火器ホース、稼動部のホース、空気圧及び電気信号用ホース、空気圧及び信号用ホース、耐熱、高絶縁及び高周波特性と必要とする機器用ホース等の各種産業機械用ホース；エアドライバー・エアハンマー等のエア工具用ホース；医療用ホース等を挙げることができる。

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、自動車・車両、電気・電子機械、工業製品、建築製品用のシール類の材料として有用である。使用目的に応じて、シール類の形状、厚さ、寸法等が適宜に選定される。例えば、H型、Y型、U型、O型、シート、テープ、ブロック、ディスク、線、円柱、角柱、中空体形状に形成される。シール類の用途は例えばクランクシャフトシール、ピストンシール、ロッドシール、ダストシール、ベアリングシール、バルブシール、摺動シール、部品接合部シール、配管パッキング、容器用内蓋、容器口金用パッキング、容器用栓、Oリング、Xリング、Uパッキン、Vパッキン、オイルパンガスケット、シリンダーガスケットである。

本発明によれば、以下の利点が得られる。

オレフィン系熱可塑性エラストマーはアクリル系ゴムとグラフト共重合体とを含み、グラフト共重合体は、オレフィン系（共）重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとからなり、一方のセグメントの粒子が他方のセグメント中に分散されている。メトキシエチルアクリレートがアクリル系ゴムに極性を付与するため、グラフト共重合体のビニル系重合体セグメントとアクリル系ゴムとの相溶性は高く、アクリル系ゴムのマトリックス相（連続相）中にグラフト共重合体が良好に分散される。アクリル系ゴムとグラフト共重合体中のオレフィン系重合体の耐油性及び機械的物性が十分に発揮されるので、耐油性及び機械的物性の向上されたオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

更に、グラフト共重合体、グラフト化前駆体またはアクリル系ゴムに架橋用官能基を導入することにより、架橋剤または共架橋剤により効率的に架橋される。従って、オレフィン系熱可塑性エラストマーの架橋密度は高く、耐油性及び機械的物性が向上される。

以下、実施例及び比較例により前記実施形態を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（参考例 1、アクリル系ゴム（A）の製造）

攪拌機、温度計、冷却器、滴下装置、窒素ガス導入管のついたフラスコにイオン交換水 2300 g、ナトリウムドデシルサルフェート 20 g を仕込んだ後、窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に 70℃まで昇温した。その後、重合開始剤とし

てカリウムパーサルフェート 5 g を添加した。そこへ、70℃の温度条件を維持しながら、単量体混合物（メトキシエチルアクリレート 320 g、エチルアクリレート 1200 g、アクリロニトリル 80 g、アリルメタクリレート 8 g）1608 g を3時間かけて滴下した後、更に3時間重合を行うことにより乳化液を得た。この状態での動的光散乱（DLS）による平均粒径は90 nmであった。

次に、この乳化液を同重量の1%塩化カルシウム水溶液に1時間かけて滴下することにより塩析を行った。水洗後、70℃で乾燥してアクリル系ゴム（A）を得た。各成分の使用量を表1に示す。

（参考例2、アクリル系ゴム（B）の製造）

参考例1において、単量体混合物をメトキシエチルアクリレート 480 g、エチルアクリレート 480 g、ブチルアクリレート 480 g、アクリロニトリル 160 g、アリルメタクリレート 8 g に変更する以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム（B）を得た。各成分の使用量を表1に示す。

（参考例3、アクリル系ゴム（C）の製造）

参考例1において、単量体混合物をエチルアクリレート 1440 g、アクリロニトリル 160 g、アリルメタクリレート 8 g に変更する以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム（C）を得た。各成分の使用量を表1に示す。

（参考例4、アクリル系ゴム（D）の製造）

参考例1において、単量体混合物をメトキシエチルアクリレート 320 g、エチルアクリレート 1200 g、アクリロニトリル 80 g に変更する以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム（D）を得た。各成分の使用量を表1に示す。

表1

参考例	1	2	3	4
アクリルゴムの種類	A	B	C	D
メトキシエチルアクリレート	320	480	-	320
エチルアクリレート	1200	480	1440	1200
ブチルアクリレート	-	480	-	-
アクリロニトリル	80	160	160	80
アリルメタクリレート	8	8	8	-

（参考例5、グラフト化前駆体（a）の製造）

容積5リットルのステンレス製オートクレープに、純水2000 g を入れ、更

に懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を溶解させた。この中にポリプロピレン A (ブロック共重合体、粒径: 3 mm、エチレン含有量 5.9 重量%) 700 g を入れ、攪拌・分散した。そこへベンゾイルペルオキシド (日本油脂 (株) 製ラジカル重合開始剤、商品名: ナイパー B) 1.2 g、tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート (ラジカル重合性有機過酸化物) 6 g、ビニル系単量体混合物 300 g からなる混合単量体を投入・攪拌した。ビニル系単量体混合物は、スチレン 100 g、ブチルアクリレート 100 g 及びヒドロキシプロピルメタクリレート 100 g よりなるものである。

続いて、オートクレーブを 60~65℃ に昇温し、2 時間攪拌することによりラジカル重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物及びビニル系単量体をポリプロピレン中に含浸させた。次いで、温度を 80~85℃ に上げ、その温度で 6 時間維持して重合を完結させた後、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体 (a) を得た。このグラフト化前駆体 (a) 中のビニル系共重合体をトルエンで抽出し、GPC により数平均重合度を測定したところ、850 であった。

このグラフト化前駆体 (a) を走査型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製、J E O L J S M T 3 0 0) により観察したところ、粒子径 0.3~0.5 μ m の真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

表 2

参考例		5	6	7	8
配合成分	グラフト化前駆体	a	b	c	d
	ポリプロピレン A	700	700	-	-
	ポリプロピレン B	-	-	700	-
	ポリプロピレン C	-	-	-	700
	スチレン	100	100	100	100
	ブチルアクリレート	100	100	100	100
	ヒドロキシプロピルメタクリレート	100	-	100	-
	メキシエチルアクリレート	-	100	-	100
	アリルメタクリレート	-	3	-	-
	ベンゾイルペルオキシド (ナイパー B)	1.2	2.4	1.2	2.4
	tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート	6	6	6	9

(参考例 6、グラフト化前駆体 (b) の製造)

参考例 5 において、ベンゾイルペルオキシドの添加量を 1.2 g から 2.4 g に変更し、ビニル系単量体混合物 (スチレン 100 g、ブチルアクリレート 100 g、メトキシエチルアクリレート 100 g 及びアリルメタクリレート 3 g (架橋性官能基を有する単量体)) 303 g を使用した以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (b) を得た。このときグラフト化前駆体 (b) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 600 であった。またこのグラフト化前駆体 (b) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.3 ~ 0.5 μm であった。

(参考例 7、グラフト化前駆体 (c) の製造)

参考例 5 において、ポリプロピレン A をポリプロピレン B (ランダム共重合体、粒径: 3 mm、エチレン含有量 5.6 重量%) 700 g に変更すること以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (c) を得た。このときグラフト化前駆体 (c) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 900 であった。またこのグラフト化前駆体 (c) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.3 ~ 0.5 μm であった。

(参考例 8、グラフト化前駆体 (d) の製造)

参考例 5 において、ポリプロピレン A をポリプロピレン C (ランダム共重合体、粒径: 3 mm、エチレン含有量 4.0 重量%) 700 g に変更し、ベンゾイルペルオキシドの添加量を 1.2 g から 2.4 g に変更し、tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの添加量を 6 g から 9 g に変更し、ビニル系単量体混合物をスチレン 100 g、ブチルアクリレート 100 g 及びメトキシエチルアクリレート 100 g の合計 300 g に変更すること以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (d) を得た。このときグラフト化前駆体 (d) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 650 であった。またこのグラフト化前駆体 (d) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.3 ~ 0.5 μm であった。

(実施例 1)

参考例 5 で得たグラフト化前駆体 (a) 600 g と、参考例 1 で得たアクリル系ゴム (A) 1800 g を、190°C に予熱した加圧型ニーダー (モリヤマ (株) 製、容量 3 リットル) を用いて 10 分間混練した。その後、架橋剤として 2,

5-ジメチルー2, 5-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサ₂ン (日本油脂 (株) 製、商品名: パーヘキサ25B、以下パーヘキサ25Bと略記) 15gと、共架橋剤としてポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート (新中村化学 (株) 製、商品名: BPE-200、以下BPE-200と略記) 30gを加えた。そして、更にその温度で5分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーをシリンダー温度180℃に設定された2軸1軸押出機 (2軸で混練、1軸で押出) に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂をシートにプレス成形し (190℃、35MPa/cm²)、そのシートから打ち抜きにより試験片 (3号ダンベル) を作成し、以下の試験法により物性を測定した。その結果を表3に示す。

尚、試験方法は以下の方法により行なった。

硬度試験

JIS K-6253に準じ、タイプAデュロメータ試験機で硬度 (ショアーA、ShA) を測定した。

引張試験

JIS K-6251に準じ、3号ダンベル試験片によって引張試験を行い、引張強度 (MPa) 及び破断点伸び (%) を測定した。

圧縮永久歪み試験

JIS K-6262に準じ、120℃で22時間後の圧縮永久歪み (%) を測定した。

耐油性試験

試験片 (3号ダンベル) を試験用油 (IRM903oil) に120℃で72時間浸漬した後、浸漬後の重量及び浸漬前の重量を測定して次式に従って膨潤度を算出した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = \{ (\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}) / \text{浸漬前の重量} \} \times 100$$

外観試験

射出成形体の表面のフローマーク、肌荒れ、シルバーストリーク (水分等の影響による筋目) 及びブルーミング (ブリードアウトによる表面凹凸) などを目視で判定し、次の3段階で評価した。

◎：優れた外観を有する。

○：◎には劣るが成形体として問題なし。

×：成形体として問題あり。

メルトフローレート（MFR）試験

JIS K-7210に準じ、温度190℃、荷重10.0kgの条件でMFR（g/10min）を測定した。

表 3

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配 合 成 分	アクリルゴム A	1800	1800	1750	1750	-	1650	1750	-	-
	アクリルゴム B	-	-	-	-	1800	-	-	1750	1650
	前駆体a	600	-	-	500	-	550	500	500	-
	前駆体b	-	-	-	-	450	-	-	-	-
	前駆体c	-	-	500	-	-	-	-	-	-
	前駆体d	-	-	-	-	-	-	-	-	550
	グラフト共重合体	-	600	-	-	-	-	-	-	-
	パーヘキサ25B	15	15	10	10	20	-	15	15	-
	パーブチル P	-	-	-	-	-	15	-	-	10
	トリアルホスフェート	-	-	15	15	-	-	-	-	-
	BPE-200	30	30	-	-	60	-	100	90	-
	エチレングリコールジメタクリレート	-	-	-	-	-	30	-	-	50
	ジ'オクチルフタレート	-	-	-	-	600	-	500	600	-
	ジ'ブチルジ'グリコール アジペート	-	-	-	-	-	400	-	-	800
	ポリ'プロピレン E	-	-	-	-	-	200	-	300	350
	ポリ'プロピレン F	-	-	-	-	-	-	200	-	-
	イルガノックス 1010	-	-	20	20	20	30	15	20	10
物 性	硬度 (ShA)	80	80	80	79	67	75	72	75	70
	引張強度 (MPa)	6.2	5.5	8.0	7.5	4.5	5.5	5.2	6.2	5.0
	破断点伸び (%)	300	280	320	300	230	280	260	300	240
	圧縮永久歪み (%)	45	48	50	49	35	43	43	40	37
	耐油性 (重量変化率 (%))	12	14	15	10	0	4	2	0	0
	耐熱性 (破断点伸び (%))	200	180	320	310	210	270	280	300	250
	外観	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	MFR (g/10min)	35	40	20	20	15	20	20	25	35

(実施例 2)

実施例 1 において、参考例 5 で得たグラフト化前駆体 (a) の代りに、参考例 5 で得たグラフト化前駆体 (a) をラボプラストミルー軸押出機 ((株) 東洋精

機製作所製)で180℃にて押し出し、グラフト化反応させることにより得られるグラフト共重合体を用いる以外、すべて実施例1と同様の試験を行なった。その結果を表3に示す。

(実施例3)

参考例7で得たグラフト化前駆体(c)500gと、参考例1で得たアクリル系ゴム(A)1750gを、190℃に予熱した加圧型ニーダー(モリヤマ(株)製、容量3リットル)を用いて10分間混練した。その後、架橋剤としてパーヘキサ25B 10gと、共架橋剤としてトリアリルフosphate 15gと、フェノール系老化防止剤(商品名:イルガノックス1010、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製、以下イルガノックス1010と略記)20gを加えた。そして、更にその温度で5分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーをシリンダー温度170℃に設定された2軸1軸押出機に供給し、押出後造粒し、同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

(実施例4)

実施例3で、グラフト化前駆体(c)500gの代わりに、参考例5で得たグラフト化前駆体(a)500gを使用する以外は、すべて実施例3と同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

(実施例5)

参考例6で得たグラフト化前駆体(b)450gに、参考例2で得たアクリル系ゴム(B)1800gと、架橋剤(パーヘキサ25B)20gと、共架橋剤としてBPE-200 60gと、可塑剤としてジオクチルフタレート 600gと、フェノール系老化防止剤(イルガノックス1010)20gとを加えた。それを200℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて20分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例3と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

(実施例6)

参考例5で得たグラフト化前駆体(a)550gに、参考例1で得たアクリル系ゴム(A)1650gと、可塑剤としてジブチルジグリコールアジペート 4

00 g と、ポリプロピレンE（ブロック共重合体、エチレン含有量 8 重量%）200 g と、フェノール系老化防止剤（イルガノックス1010）30 g を加えた。これを190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した。その後、架橋剤として α 、 α' -ビス（tert-ブチルパーオキシジイソプロピル）ベンゼン（日本油脂（株）製、商品名：パーブチルP、以下パーブチルPと略記）15 g と、共架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 30 g とを加え、更に同温度で5分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーをシリンダー温度を180℃に変更する以外、実施例3と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

（実施例7）

参考例5で得たグラフト化前駆体（a）500 g に、参考例1で得たアクリル系ゴム（A）1750 g と、共架橋剤としてBPE-200 100 g と、可塑剤としてジオクチルフタレート 500 g と、フェノール系老化防止剤（イルガノックス1010）15 g を加えた。これを180℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した後、架橋剤としてパーヘキサ25B 15 g とポリプロピレンF（ホモポリプロピレン）200 g を加え、更に同温度で5分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例3と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

（実施例8）

参考例5で得たグラフト化前駆体（a）500 g に、参考例2で得たアクリル系ゴム（B）1750 g と、共架橋剤としてBPE-200 90 g と、可塑剤としてジオクチルフタレート 600 g と、ポリプロピレンE（ブロック共重合体、エチレン含有量 8 重量%）300 g と、フェノール系老化防止剤（イルガノックス1010）20 g を加えた。これを190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した後、架橋剤（パーヘキサ25B）15 g を加え、更に同温度で5分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例3と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を

行った。その結果を表 3 に示す。

(実施例 9)

参考例 8 で得たグラフト化前駆体 (d) 550 g に、参考例 2 で得たアクリル系ゴム (B) 1650 g と、可塑剤としてジブチルジグリコールアジペート 800 g と、ポリプロピレン E (ブロック共重合体、エチレン含有量 8 重量%) 350 g を加えた。これを 190℃ に予熱した加圧型ニーダーを用いて 10 分間混練した後、架橋剤 (パーブチル P) 10 g と、共架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 50 g と、フェノール系老化防止剤 (イルガノックス 1010) 10 g を加え、更に同温度で 5 分間混練し、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得た。オレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例 3 と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表 3 に示す。

(比較例 1)

架橋剤と共架橋剤を使用しない以外は実施例 3 と同様である。試験結果を表 4 に示す。

(比較例 2)

共架橋剤を使用しない以外は実施例 5 と同様である。試験結果を表 4 に示す。

(比較例 3)

アクリル系ゴム (A) 1650 g の代わりに、参考例 3 で得たアクリル系ゴム (C) 1650 g を使用する以外は実施例 6 と同様である。試験結果を表 4 に示す。

(比較例 4)

アクリル系ゴム (A) 1650 g の代わりに、参考例 4 で得たアクリル系ゴム (D) 1650 g を使用する以外は実施例 6 と同様である。試験結果を表 4 に示す。

表 3 及び表 4 から実施例 1～9 のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐油性に優れるほか、引張強度、破断点伸び、圧縮永久歪み等の機械的物性、成形性、外観において優れた性能を有し、架橋剤や共架橋剤を添加することにより、特に耐油性、引張強度及び圧縮永久歪みが向上する。更に、非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体にエチレンの含有量が 5 重量%以下の

エチレン-プロピレンランダム共重合体またはエチレンの含有量が10重量%以下のエチレン-プロピレンブロック共重合体を用いることにより耐油性が大幅に向上することが明らかになった。

それに対して、架橋剤や共架橋剤を添加しない系（比較例1、2）またはメトキシエチルアクリレート、アリルメタクリレートを含んでいないアクリル系ゴムを使用した系（比較例3、4）は、機械的物性及び耐油性が低下することを確認できた。

表4

比較例		1	2	3	4
配 合 成 分	アクリルゴム A	1750	-	-	-
	アクリルゴム B	-	1800	-	-
	アクリルゴム C	-	-	1650	-
	アクリルゴム D	-	-	-	1650
	グラフト化前駆体 a	-	-	550	550
	グラフト化前駆体 b	-	450	-	-
	グラフト化前駆体 c	500	-	-	-
	パーヘキサ25B	-	20	-	-
	パーブチルP	-	-	15	15
	エチレングリコールジメタクリレート	-	-	30	30
	ジオクチルフタレート	-	600	-	-
	ジブチルジグリコールアジペート	-	-	400	400
	ポリプロピレンE	-	-	200	200
	イルガノックス1010	20	20	30	30
物 性	硬度 (ShA)	77	65	78	70
	引張強度 (MPa)	5.0	3.5	5.7	4.0
	破断点伸び (%)	220	190	300	220
	圧縮永久歪み (%)	65	50	52	60
	耐油性 (重量変化率 (%))	30	12	10	15
	耐熱性 (破断点伸び (%))	200	180	270	210
	外観	○	○	◎	○
	MFR (g/10min)	70	40	25	60

請求の範囲

1. 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体セグメント及びオレフィン系共重合体セグメントのいずれか一つのセグメントと、ビニル系共重合体セグメントとからなり、一方のセグメントの粒子が他方のセグメント中に分散され、前記粒子の直径が $0.01 \sim 1 \mu m$ であるグラフト共重合体と、

10～90重量%のメトキシエチルアクリレートと5～85重量%のアクリル酸アルキルエステルと5～15重量%のアクリロニトリルと0.1～10重量%のアリルメタクリレートとを主成分として含む単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、

前記グラフト共重合体と前記アクリル系ゴムとの合計量に対し0.01～10重量%の架橋剤と、

前記グラフト共重合体と前記アクリル系ゴムとの合計量に対し0.01～10重量%の共架橋剤とを溶融しつつ混練することによって得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー。

2. 前記ビニル系共重合体セグメントが架橋性官能基を有している請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

3. 前記グラフト共重合体と前記アクリル系ゴムとの重量比は95 : 5～5 : 95である請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

4. 非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体及びオレフィン系共重合体のいずれか一つの重合体の粒子と、前記粒子中に分散されたビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体とからなるグラフト化前駆体と、

10～90重量%のメトキシエチルアクリレートと5～85重量%のアクリル酸アルキルエステルと5～15重量%のアクリロニトリルと0.1～10重量%のアリルメタクリレートとを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル

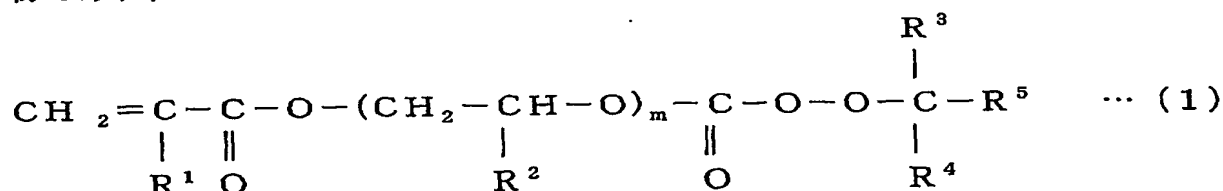
系ゴムと、

前記グラフト化前駆体と前記アクリル系ゴムとの合計量に対し 0.01～10 重量%の架橋剤と、

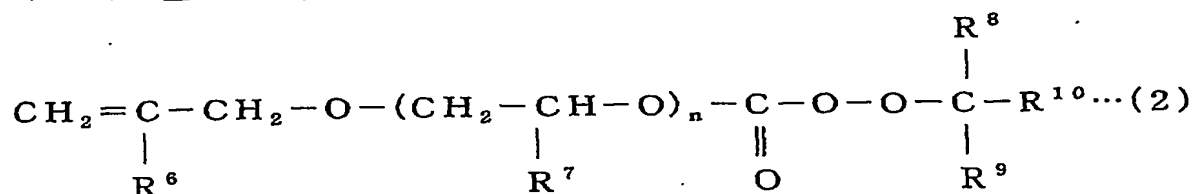
前記グラフト化前駆体と前記アクリル系ゴムとの合計量に対し 0.01～10 重量%の共架橋剤とを溶融しつつ混練することによって得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー。

5. 前記グラフト化前駆体は、前記重合体の粒子中に、前記ビニル系単量体、前記ラジカル重合性有機過酸化物、及びラジカル重合開始剤を含浸させ、前記ビニル系単量体と前記ラジカル重合性有機過酸化物とを共重合させて得られる請求項 4 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

6. 前記ラジカル重合性有機過酸化物が、一般式(1)または(2)で示される化合物であり、



式 1 中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～2 のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 及び R^4 は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^5 は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数 3～12 のシクロアルキル基であり、 m は 1 または 2 であり、



式 2 中、 R^6 は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 及び R^9 は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{10} は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数 3～12 のシクロアルキル基であり、 n は 0、1 または 2 である請求項 4 または 5 に記載のオ

レフィン系熱可塑性エラストマー。

7. ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との前記共重合体が架橋性官能基を有している請求項4に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

8. グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの重量比は95 : 5 ~ 5 : 95である請求項4に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

9. さらに非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体を含む請求項1~8のいずれか一項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

10. 前記非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体が耐油性エチレン-プロピレン共重合体である請求項9に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

11. さらに可塑剤、伸展剤、滑剤及び老化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含む請求項1~10のいずれか一項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

12. さらに他の熱可塑性樹脂及びゴムの少なくとも一つを含む請求項1~11のいずれか一項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

13. 請求項1~12のいずれか一項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーを成形して得られる成形体。

14. 前記成形体がホースまたはシール類である請求項13に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L33/04, C08L51/06, C09K3/10, F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L33/04-33/16, C08L51/06, C09K3/10, F16L11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-20576 A (NOF Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-13 14
Y	JP 2001-342321 A (Nippon Mektron, Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	14
Y	JP 2001-240623 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; Par. Nos. [0045] to [0046] (Family: none)	14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2003 (28.05.03)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-225778 A (NOF Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 7-331089 A (NOF Corp.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-14
A	JP 6-306253 A (NOF Corp.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims; Par. No. [0006] (Family: none)	1-14
A	JP 6-136070 A (NOF Corp.), 17 May, 1994 (17.05.94), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-14
A	JP 3-296559 A (NOF Corp.), 27 December, 1991 (27.12.91), Claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L33/04, C08L51/06, C09K3/10, F16L11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L33/04-33/16, C08L51/06, C09K3/10, F16L11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-20576 A (日本油脂株式会社) 2002.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1-13 14
Y	JP 2001-342321 A (日本メクトロン株式会社) 2001.12.14, 特許請求の範囲, [0001] (ファミリーなし)	14
Y	JP 2001-240623 A (日本ゼオン株式会社) 2001.09.04, 特許請求の範囲, [0045]-[0046] (ファミリーなし)	14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.05.03

国際調査報告の発送日

10.06.2003

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
関 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-225778 A (日本油脂株式会社) 1996. 09. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-331089 A (日本油脂株式会社) 1995. 12. 19, 特許請求の範囲, [0008] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-306253 A (日本油脂株式会社) 1994. 11. 01, 特許請求の範囲, [0006] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-136070 A (日本油脂株式会社) 1994. 05. 17, 特許請求の範囲, [0008] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 3-296559 A (日本油脂株式会社) 1991. 12. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14